

10/525740  
PCT/JP03/10890

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

27.08.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年 8月30日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-253222  
[ST. 10/C]: [JP2002-253222]

出 願 人  
Applicant(s): 東洋紡績株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

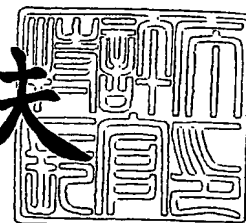
REC'D 17 OCT 2003

WIPO PCT

2003年10月 1日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3080554

【書類名】 特許願  
【整理番号】 02-0624  
【提出日】 平成14年 8月30日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C08G 69/00

## 【発明者】

【住所又は居所】 福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡績株式会社  
ポリマー開発センター内

【氏名】 辻井 康人

## 【発明者】

【住所又は居所】 福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡績株式会社  
つるが事業所内

【氏名】 小石 一寿

## 【発明者】

【住所又は居所】 福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡績株式会社  
ポリマー開発センター内

【氏名】 小川 薫

## 【発明者】

【住所又は居所】 福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡績株式会社  
ポリマー開発センター内

【氏名】 丸山 岳

## 【発明者】

【住所又は居所】 福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡績株式会社  
ポリマー開発センター内

【氏名】 高田 益明

## 【発明者】

【住所又は居所】 福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡績株式会社  
ポリマー開発センター内

【氏名】 鈴木 健太

## 【特許出願人】

【識別番号】 000003160

【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社

【代表者】 津村 準二

## 【代理人】

【識別番号】 100100561

【弁理士】

【氏名又は名称】 岡田 正広

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 064002

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリアミドの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熔融重合によりポリアミドを製造するに際して、重合反応器内の不活性ガスパージ操作を行いながら重合を行い、且つ不活性ガスのパージ量を調節することによりポリマーの熔融粘度を制御することを特徴とするポリアミドの製造方法。

【請求項2】 不活性ガスの水分率が0.05重量%以下である、請求項1に記載のポリアミドの製造方法。

【請求項3】 多段の重合反応器を用いて熔融重合によりポリアミドを連続的に製造するに際して、最終重合反応器内の不活性ガスパージ操作を行いながら重合を行い、且つ

最終重合反応器出口のポリマーの熔融粘度を粘度計にて連続的に測定し、測定された粘度値が予め設定された一定範囲の値となるように、不活性ガスのパージ量を自動的に制御し、それによりポリマーの熔融粘度を制御することを特徴とするポリアミドの連続製造方法。

【請求項4】 多段の重合反応器を用いて熔融重合によりポリアミドを連続的に製造するに際して、最終重合反応器内の不活性ガスパージ操作、最終重合反応器内の真空操作、及び最終重合反応器内への末端基調整剤の添加操作のうちの2つ又は3つの操作を行いながら重合を行い、且つ

最終重合反応器出口のポリマーの熔融粘度を粘度計にて連続的に測定し、測定された粘度値が予め設定された一定範囲の値となるように、前記2つ又は3つの操作に対応する不活性ガスのパージ量、真空度、及び末端基調整剤の添加量のうちの少なくとも1つの操作量を自動的に制御し、それによりポリマーの熔融粘度を制御することを特徴とするポリアミドの連続製造方法。

【請求項5】 不活性ガスパージ操作、真空操作、及び末端基調整剤の添加操作のうちの2つの操作を行う場合において、2つの操作量のうちの1つの操作量を固定値として、他の1つの操作量を自動的に制御する、請求項4に記載のポ

リアミドの連続製造方法。

【請求項 6】 不活性ガスパージ操作、真空操作、及び末端基調整剤の添加操作の 3 つ全ての操作を行う場合において、3 つの操作量のうちの 2 つの操作量を固定値として、他の 1 つの操作量のみを自動的に制御するか、又は、3 つの操作量のうちの 1 つの操作量のみを固定値として、他の 2 つの操作量を自動的に制御する、請求項 4 に記載のポリアミドの連続製造方法。

【請求項 7】 不活性ガスの水分率が 0. 0 5 重量%以下である、請求項 3 ～ 6 のうちのいずれか 1 項に記載のポリアミドの連続製造方法。

【請求項 8】 最終重合反応器は、セルフクリーニング方式の横型二軸反応装置である、請求項 3 ～ 7 のうちのいずれか 1 項に記載のポリアミドの連続製造方法。

【請求項 9】 ジアミン成分単位とジカルボン酸成分単位とを主として含むポリアミドの連続製造方法であって、

- (1) ジアミンとジカルボン酸とをそれぞれ個別に溶解するか、又は、水中でアミンとカルボン酸との塩を生成させる原料調合工程と、
- (2) 調合された原料を管状反応装置に連続的に導入し通過させアミド化を行い、アミド化生成物と縮合水とを含む反応混合物を得るアミド化工程と、
- (3) 前記反応混合物を水の分離除去の可能な連続式反応器に導入し、最終的に得られるポリアミドの融点以上の温度で水を分離除去しつつ重合度を高め、ポリアミドプレポリマーを得る初期重合工程と、
- (4) ポリアミドプレポリマーを水の分離除去の可能な最終重合反応器に導入し、最終的に得られるポリアミドの融点以上の温度でさらに重合度を高め、所望の相対粘度 [RV] とされたポリアミドを得る最終重合工程とを含み、

前記最終重合工程において、最終重合反応器内の不活性ガスパージ操作を行いながら重合を行い、且つ

最終重合反応器出口のポリマーの溶融粘度を粘度計にて連続的に測定し、測定された粘度値が予め設定された一定範囲の値となるように、不活性ガスのパージ量を自動的に制御し、それによりポリマーの溶融粘度を制御する、ポリアミドの連続製造方法。

【請求項 10】 ジアミン成分単位とジカルボン酸成分単位とを主として含むポリアミドの連続製造方法であって、

- (1) ジアミンとジカルボン酸とをそれぞれ個別に溶解するか、又は、水中でアミンとカルボン酸との塩を生成させる原料調合工程と、
- (2) 調合された原料を管状反応装置に連続的に導入し通過させアミド化を行い、アミド化生成物と縮合水とを含む反応混合物を得るアミド化工程と、
- (3) 前記反応混合物を水の分離除去の可能な連続式反応器に導入し、最終的に得られるポリアミドの融点以上の温度で水を分離除去しつつ重合度を高め、ポリアミドプレポリマーを得る初期重合工程と、
- (4) ポリアミドプレポリマーを水の分離除去の可能な最終重合反応器に導入し、最終的に得られるポリアミドの融点以上の温度でさらに重合度を高め、所望の相対粘度 [RV] とされたポリアミドを得る最終重合工程とを含み、

前記最終重合工程において、最終重合反応器内の不活性ガスパージ操作、最終重合反応器内の真空操作、及び最終重合反応器内への末端基調整剤の添加操作のうちの 2 つ又は 3 つの操作を行いながら重合を行い、且つ

最終重合反応器出口のポリマーの溶解粘度を粘度計にて連続的に測定し、測定された粘度値が予め設定された一定範囲の値となるように、前記 2 つ又は 3 つの操作に対応する不活性ガスのパージ量、真空度、及び末端基調整剤の添加量のうちの少なくとも 1 つの操作量を自動的に制御し、それによりポリマーの溶解粘度を制御する、ポリアミドの連続製造方法。

【請求項 11】 ポリアミドは、ジアミン成分としてメタキシリレンジアミン (MXD) を含み、且つジアミン成分を基準としてメタキシリレンジアミン (MXD) は少なくとも 70 モル%である、請求項 3 ～ 10 のうちのいずれか 1 項に記載のポリアミドの連続製造方法。

【請求項 12】 1. 6 ～ 4. 0 の範囲の相対粘度 [RV] のポリアミドを得る、請求項 1 ～ 11 のうちのいずれか 1 項に記載のポリアミドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、重合度の安定したポリアミドの製造方法、及び重合度の安定したポリアミドの連続製造方法に関する。本発明の連続製造方法は、脂肪族ポリアミド、芳香族含有ポリアミドのいずれにも適用できるが、製造条件のより難しい芳香族含有ポリアミドに好ましく適用できる。

#### 【0002】

芳香環を有するポリアミドは、機械的強度及び寸法安定性に優れ、フィルム、シート、包装袋、ボトル、エンジニアリングプラスチック、繊維などに好ましく使用することができる。

#### 【0003】

##### 【従来の技術】

ポリアミド樹脂は物理的、機械的性質に優れていることから、フィルム、シート、包装袋、エンジニアリングプラスチック、繊維などの用途に広く使用されている。

#### 【0004】

それぞれの用途に適した特性を発現するためには、所望の重合度のポリアミドが必要である。一般的にポリアミドを製造する際は、製品ポリアミドの相対粘度〔RV〕を測定することにより、その重合度を判断する。相対粘度はポリアミドの品質を知る上で、最も重要な指標の一つとなっている。

#### 【0005】

重合度には、例えば、反応温度、反応器の内圧（真空度）、ポリマーの末端基濃度（酸無水物などの末端基調整剤の添加）、反応中の溶融ポリマーの界面における気相の水分率などが関係することから、これら条件のいずれかの変更により重合度を調節する方法が一般的に採用されている。

#### 【0006】

ところが、上記条件のうちのいずれか一つのみにより重合度を調節しようとすると、重合度以外にも様々な状態変化を生じ、製造されるポリアミドの品質に悪影響を及ぼすことがある。例えば、真空度のみを調節し、高真空度として高重合度を得ようとする、発泡によるホールドアップの変化により、重合反応器内のポリマー滞留量が変わってしまう。その結果、コンタミネーション発生、滞留時

間変化などが生じ、狙い通りの品質のポリアミドを得ることが難しくなる。

#### 【0007】

また、末端基調整剤の添加によるポリマー末端基濃度の調節のみで、所望の重合度を得ようとする、末端基調整剤の添加量が多くなった場合に、末端基調整剤が製品ポリアミド中に多く残留するという不都合が生じる。

#### 【0008】

##### 【発明が解決しようとする課題】

一方で、ポリアミドの連続製造においては、得られたポリマーの品質をリアルタイムで管理し、それを製造工程にフィードバックして、常に一定品質のポリマーを製造することが必要となる。そのためには、最終重合工程の反応器出口でのポリマーの熔融粘度をオンラインで計測してその重合度を判断し、その結果を重合工程条件にフィードバックすることにより、連続的に製造されるポリアミドの重合度を制御することが考えられる。

#### 【0009】

本発明の目的は、重合度の安定したポリアミドの製造方法、及び重合度の安定したポリアミドの連続製造方法を提供することにある。

#### 【0010】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、熔融重合によりポリアミドを製造するに際して、重合反応器内の不活性ガスパージ操作を行いながら重合を行い、且つ不活性ガスのパージ量を調節することによりポリマーの熔融粘度を制御することを特徴とするポリアミドの製造方法である。本発明は、不活性ガスの水分率が0.05重量%以下である、前記のポリアミドの製造方法である。

#### 【0011】

本発明は、多段の重合反応器を用いて熔融重合によりポリアミドを連続的に製造するに際して、最終重合反応器内の不活性ガスパージ操作を行いながら重合を行い、且つ

最終重合反応器出口のポリマーの熔融粘度を粘度計にて連続的に測定し、測定された粘度値が予め設定された一定範囲の値となるように、不活性ガスのパージ



量を自動的に制御し、それによりポリマーの溶融粘度を制御することを特徴とするポリアミドの連続製造方法である。

#### 【0012】

本発明は、多段の重合反応器を用いて溶融重合によりポリアミドを連続的に製造するに際して、最終重合反応器内の不活性ガスパージ操作、最終重合反応器内の真空操作、及び最終重合反応器内への末端基調整剤の添加操作のうちの2つ又は3つの操作を行いながら重合を行い、且つ

最終重合反応器出口のポリマーの溶融粘度を粘度計にて連続的に測定し、測定された粘度値が予め設定された一定範囲の値となるように、前記2つ又は3つの操作に対応する不活性ガスのパージ量、真空度、及び末端基調整剤の添加量のうちの少なくとも1つの操作量を自動的に制御し、それによりポリマーの溶融粘度を制御することを特徴とするポリアミドの連続製造方法である。

#### 【0013】

本発明は、不活性ガスパージ操作、真空操作、及び末端基調整剤の添加操作のうちの2つの操作を行う場合において、2つの操作量のうちの1つの操作量を固定値として、他の1つの操作量を自動的に制御する、前記のポリアミドの連続製造方法である。

#### 【0014】

本発明は、不活性ガスパージ操作、真空操作、及び末端基調整剤の添加操作の3つ全ての操作を行う場合において、3つの操作量のうちの2つの操作量を固定値として、他の1つの操作量のみを自動的に制御するか、又は、3つの操作量のうちの1つの操作量のみを固定値として、他の2つの操作量を自動的に制御する、前記のポリアミドの連続製造方法である。

#### 【0015】

本発明は、不活性ガスの水分率が0.05重量%以下である、前記のポリアミドの連続製造方法である。

本発明は、最終重合反応器は、セルフクリーニング方式の横型二軸反応装置である、前記のポリアミドの連続製造方法である。

#### 【0016】

本発明は、ジアミン成分単位とジカルボン酸成分単位とを主として含むポリアミドの連続製造方法であって、

- (1) ジアミンとジカルボン酸とをそれぞれ個別に溶解するか、又は、水中でアミンとカルボン酸との塩を生成させる原料調合工程と、
- (2) 調合された原料を管状反応装置に連続的に導入し通過させアミド化を行い、アミド化生成物と縮合水とを含む反応混合物を得るアミド化工程と、
- (3) 前記反応混合物を水の分離除去の可能な連続式反応器に導入し、最終的に得られるポリアミドの融点以上の温度で水を分離除去しつつ重合度を高め、ポリアミドプレポリマーを得る初期重合工程と、
- (4) ポリアミドプレポリマーを水の分離除去の可能な最終重合反応器に導入し、最終的に得られるポリアミドの融点以上の温度でさらに重合度を高め、所望の相対粘度 [RV] とされたポリアミドを得る最終重合工程とを含み、

前記最終重合工程において、最終重合反応器内の不活性ガスパージ操作を行いながら重合を行い、且つ

最終重合反応器出口のポリマーの溶解粘度を粘度計にて連続的に測定し、測定された粘度値が予め設定された一定範囲の値となるように、不活性ガスのパージ量を自動的に制御し、それによりポリマーの溶解粘度を制御する、ポリアミドの連続製造方法である。

#### 【0017】

本発明は、ジアミン成分単位とジカルボン酸成分単位とを主として含むポリアミドの連続製造方法であって、

- (1) ジアミンとジカルボン酸とをそれぞれ個別に溶解するか、又は、水中でアミンとカルボン酸との塩を生成させる原料調合工程と、
- (2) 調合された原料を管状反応装置に連続的に導入し通過させアミド化を行い、アミド化生成物と縮合水とを含む反応混合物を得るアミド化工程と、
- (3) 前記反応混合物を水の分離除去の可能な連続式反応器に導入し、最終的に得られるポリアミドの融点以上の温度で水を分離除去しつつ重合度を高め、ポリアミドプレポリマーを得る初期重合工程と、
- (4) ポリアミドプレポリマーを水の分離除去の可能な最終重合反応器に導入し、

最終的に得られるポリアミドの融点以上の温度でさらに重合度を高め、所望の相対粘度 [R V] とされたポリアミドを得る最終重合工程とを含み、

前記最終重合工程において、最終重合反応器内の不活性ガスパージ操作、最終重合反応器内の真空操作、及び最終重合反応器内への末端基調整剤の添加操作のうちの2つ又は3つの操作を行いながら重合を行い、且つ

最終重合反応器出口のポリマーの熔融粘度を粘度計にて連続的に測定し、測定された粘度値が予め設定された一定範囲の値となるように、前記2つ又は3つの操作に対応する不活性ガスのパージ量、真空度、及び末端基調整剤の添加量のうちの少なくとも1つの操作量を自動的に制御し、それによりポリマーの熔融粘度を制御する、ポリアミドの連続製造方法である。

#### 【0018】

本発明は、ポリアミドは、ジアミン成分としてメタキシリレンジアミン (MXD) を含み、且つジアミン成分を基準としてメタキシリレンジアミン (MXD) は少なくとも70モル%である、前記のポリアミドの連続製造方法である。

#### 【0019】

本発明は、1.6～4.0の範囲の相対粘度 [R V] のポリアミドを得る、前記のポリアミドの製造方法である。

#### 【0020】

##### 【発明の実施の形態】

ポリアミドの熔融重合による製造方法としては、バッチ式、バッチ式と固相重合の併用、多段の重合反応器を用いた連続製造などの製造方法が行われている。これら従来公知の製造方法に、本発明の製造方法を適用できる。しかしながら、連続製造においては、得られたポリマーの品質をリアルタイムで管理し、それを製造工程にフィードバックして、常に一定品質のポリマーを製造することが必要であるので、本発明の製造方法は、ポリアミドの連続製造に特に好ましく適用することができる。

#### 【0021】

また、本発明の製造方法は、ナイロン66等の脂肪族ポリアミド、芳香族含有ポリアミドのいずれにも適用できるが、製造条件のより難しい芳香族含有ポリア

ミドに好ましく適用できる。

#### 【0022】

芳香族含有ポリアミドとして、例えば、アミン成分として70モル%以上のメタキシリレンジアミン (MXD) を含む、酸素バリアー性素材として有用なポリアミドが挙げられる。

#### 【0023】

ポリアミドは、ジアミン成分を基準としてメタキシリレンジアミンを70モル%以上含むことが、酸素バリアー性及び吸水性の点で重要である。メタキシリレンジアミンの量が少ないほど、熱劣化や色調の点では有利となるが、酸素バリアー性の点からは70モル%以上が必要で、望ましくは75モル%以上である。一方、吸水性の点からは、MXD自体が芳香環を有することから、ナイロン6やナイロン66などの脂肪族ポリアミドと比べて吸水率は小さく有利である。しかしながら、テレフタル酸やイソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸を共重合することによって吸水性をさらに改善することも可能である。

#### 【0024】

望ましいポリアミドとしては、ジアミン成分として70モル%以上のメタキシリレンジアミン (MXD) を含むことを条件に、その他のジアミン成分としてのヘキサメチレンジアミン (HMDA)、ジカルボン酸成分としてのアジピン酸 (ADA)、イソフタル酸 (IPA)、テレフタル酸 (TPA)、及びラクタム成分としてのε-カプロラクタム (CLM) の中から任意に選ばれた成分の組み合わせから構成されるポリアミドが挙げられる。とりわけ、ADA-MXD、ADA-IPA-MXD、ADA-TPA-MXD、ADA-TPA-MXD-HDM、ADA-IPA-MXD-HMD、TPA-MXD-CLMの各組み合わせから構成されるポリアミドが好ましい。

#### 【0025】

本発明のポリアミド製造において、ポリアミドに要求される性能の点から必要に応じて前記したジアミン、ジカルボン酸、ラクタム以外のポリアミド形成能のある原料を共重合することも可能である。

#### 【0026】

ジアミン成分としては、エチレンジアミン、1-メチルエチルジアミン、1, 3-プロピレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミンなどの脂肪族ジアミン類が挙げられ、その他にも、シクロヘキサレンジアミン、ビス-(4, 4'-アミノヘキシル)メタン、パラキシリレンジアミンなどが挙げられる。

#### 【0027】

ジカルボン酸成分としては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、セバシン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、ウンデカン酸、ウンデカジオン酸、ドデカジオン酸、ダイマー酸などの脂肪族ジカルボン酸類、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、パラキシリレンジカルボン酸、メタキシリレンジカルボン酸、フタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸などが挙げられる。

#### 【0028】

上記ジアミン、ジカルボン酸成分以外にも、ラウロラクタム、アミノカプロン酸、アミノウンデカン酸などのラクタム、アミノカルボン酸も共重合成分として使用可能である。

#### 【0029】

ポリアミド樹脂の相対粘度 [RV] は、得られる成形体の物理的、機械的性質、並びに操業安定性の点からも、1.6～4.0の範囲にあることが望ましい。[RV] が1.6未満の場合、得られる成形体が機械的性質に劣るだけでなく、ベントアップを生じたり、ポリマーのストランド取り出しが難しくなり、チップ化時に割れが発生するなど操業面における影響が大きくなる傾向がある。逆に、[RV] が4.0を超える場合、溶融粘度が高くなり、成形条件がより過酷なものとなることから、安定した品質の成形品が得られにくくなる傾向があり、また、それに要する労力に見合うだけの製品物性が期待できない。また、4.0を超える高い [RV] 化を達成するためには、不活性ガスのパーシ量を増やしたり、高真空度の適用が必要となり、コストアップやベントアップなど操業不安定を招

き好ましくない。より望ましい [RV] は 1.9 ~ 3.8 である。

### 【0030】

以下に、本発明のポリアミドの製造方法について、好ましい連続製造方法を例として、図1を参照しつつ説明する。図1は、本発明のポリアミドの連続製造方法の好ましい概略工程を示すフロー図である。図1において、ポリアミドの連続製造方法は、原料調合工程(1)とアミド化工程(2)と初期重合工程(3)と最終重合工程(4)とを含む。

### 【0031】

#### 原料調合工程

原料調合工程には、ジアミンとジカルボン酸とをそれぞれ個別に熔融し、熔融した各モノマーをアミド化工程へ直接供給する方法と、水中でアミンとカルボン酸との塩を形成させ、塩の水溶液をアミド化工程へ供給する方法とがある。

### 【0032】

#### 1. 熔融モノマーの直接供給法

原料調合設備は、ジカルボン酸の熔融槽(11)、その熔融液体の貯蔵槽(12)及び供給ポンプ(15)、及びジアミンの熔融槽(13)、その熔融液体の貯蔵槽(14)及び供給ポンプ(16)とから主としてなる。図1には、この場合が例示されている。

### 【0033】

ジカルボン酸の熔融温度及び貯蔵温度はその融点以上かつ融点+50℃(融点よりも50℃高い温度)以下が適当である。熔融温度及び貯蔵温度を必要以上に高温にすることは、原料の熱分解や劣化を誘発し好ましくない。逆に低温すぎると、不均一熔融となり、アミド化工程への原料供給精度が悪くなりやはり好ましくない。望ましい熔融温度及び貯蔵温度は、融点+5℃以上融点+25℃以下である。ジアミンについても同様であり、ジアミンの熔融温度及び貯蔵温度はその融点以上かつ融点+50℃以下が適当であり、融点+5℃以上融点+25℃以下が望ましい。

### 【0034】

ジカルボン酸及びジアミンのいずれについても、熱酸化分解や熱分解を抑制するために原料調合時の熔融槽及び貯蔵槽を不活性ガス雰囲気下、例えば、窒素ガ

ス雰囲気下におくことが好ましい。この際、0.05～0.8MPa、望ましくは0.1～0.6MPaの加圧下の不活性ガス雰囲気下におくことが、外気の混入を防ぐ意味で好ましい。

#### 【0035】

原料調合工程において、ポリアミドの分解抑制の目的や重合触媒としてアルカリ金属化合物やリン化合物を溶融槽に添加することも可能である。

#### 【0036】

このように調合されたジカルボン酸とジアミンとは、それぞれの原料供給ポンプによって個別にアミド化工程へと供給され、アミド化工程の入口で混合される。この時、両原料のアミド化工程への供給精度が重要であり、原料供給ポンプの精度が2%以内にあることが肝要であり、更に望ましくは1.5%以内である。供給精度が前記の範囲外では、ポリアミドの重合反応が大きく影響されアミド化工程以降の反応制御が難しくなり、ベントアップやコンデンサー詰まりなど操作性への悪影響も大となる。また、場合によっては、所望する重合度に達しないこともある。原料供給ポンプとしては、プランジャーポンプの使用が望ましい。

#### 【0037】

### 2. 塩形成方法

塩形成方法は、テレフタル酸やイソフタル酸など融点を持たないジカルボン酸を原料とするポリアミドの製造に有利である。原料調合設備は、塩形成槽、得られた塩の水溶液の貯蔵槽及び供給ポンプから主としてなる。

#### 【0038】

塩形成槽は、ポリアミド原料のジカルボン酸、ジアミン、ラクタム、アミノカルボン酸などを水中で均一混合してアミノカルボン酸塩溶液とする設備である。この塩形成工程において、アミノ基とカルボキシル基のモル比は所望する製品物性に応じて任意に調節可能である。しかし、アミノ基／カルボキシル基＝1（モル比）より大きくずれると、所望する[R V]のポリアミドが得られないだけでなく、例えば、後期重合工程において、ポリマーのベントアップを招くなど設備的トラブルの原因となり好ましくない。

#### 【0039】

この原料調合時に、熱酸化分解の抑制の目的あるいは重合触媒として、アルカリ金属化合物やリン化合物を添加することは一向に差し支えない。

#### 【0040】

塩形成工程で生成するアミノカルボン酸塩の塩濃度は、ポリアミドの種類によって異なり特に限定はされないが、一般的には30～90重量%とすることが望ましい。塩濃度が90重量%を超える場合、温度のわずかな変動で塩が析出して配管を詰まらせることがあり、また、塩の溶解度を高くする必要から、設備的には高温、高耐圧仕様となることからコスト的に不利となる。一方、塩濃度を30重量%未満とする場合、初期重合工程以降における水の蒸発量が多くなりエネルギー的に不利となるだけでなく、生産性低下によるコストアップ要因となる。望ましい塩濃度は35～85重量%である。

#### 【0041】

塩形成工程における条件は、ポリアミドの種類や塩濃度によって異なるが、一般的には、温度は60～180℃、圧力は0～1MPaの範囲である。温度が180℃を超える場合、又は圧力が1MPaを超える場合は、設備が高温高耐圧仕様となるため、設備費が増加し不利となる。逆に、温度が60℃未満の場合、又は圧力が0MPa未満の場合には、塩の析出による配管の詰まりなどトラブル要因となるだけでなく、塩濃度を高くすることが難しくなり、生産性の低下をきたす。望ましい条件は、温度が70～170℃、圧力が0.05～0.8MPa、更に望ましくは75～165℃、0.1～0.6MPaである。

#### 【0042】

塩水溶液の貯蔵槽は、基本的には塩の析出がなければ問題はなく、塩形成工程の条件がそのまま適用できる。

#### 【0043】

このように調製された塩水溶液は、供給ポンプによってアミド化工程へ連続供給される。ここで使用される供給ポンプは定量性に優れたものでなければならぬ。供給量の変動はアミド化工程の工程変動となり、結果として、相対粘度〔RV〕の偏差の大きい、品質の不安定なポリアミドが得られることになる。この意味から、供給ポンプとしては定量性に優れたプランジャーポンプの使用が推奨さ



れる。

#### 【0044】

### 3. 原料調合時の酸素濃度

原料調合時の雰囲気酸素濃度は得られるポリアミドの色調に大きく影響する。特に、メタキシリレンジアミンを原料とするポリアミドについては、この傾向が著しい。原料調合時の雰囲気酸素濃度は10ppm以下であれば問題ないが、酸素濃度が10ppm以上となると、得られるポリアミドの黄色味が強くなり製品の品位が悪くなる傾向がある。一方、酸素濃度の下限は特に定められないが、例えば、0.05ppm以上である。ポリアミドの製造において、酸素濃度が0.05ppm未満であることは何ら問題はないが、0.05ppm未満を達成するためには酸素の除去工程が必要以上に煩雑となるだけで、色調をはじめその他の物性にほとんど影響は見られない。望ましい酸素濃度の範囲は0.05ppm以上9ppm以下であり、更に望ましくは0.05ppm以上8ppm以下である。

#### 【0045】

本発明において、予め酸素を除去し酸素濃度10ppm以下とした調合槽（溶融槽又は原料塩形成槽）に原料を供給するか、又は原料を調合槽（溶融槽又は原料塩形成槽）に投入した後に酸素を除去し調合槽内の雰囲気を酸素濃度10ppm以下とするか、又は両者を併用するとよい。このことは、設備的あるいは操業面から選択すればよい。また、貯蔵槽内の雰囲気を酸素濃度10ppm以下とすることも好ましい。

#### 【0046】

酸素の除去方法としては、真空置換法、加圧置換法あるいはその併用がある。置換に適用する真空度あるいは加圧度及び置換回数は所望する酸素濃度達成に最も効率のよい条件を選べばよい。

#### 【0047】

### アミド化工程

アミド化工程では、原料調合工程で溶融された原料を管状反応装置(21)に連続的に導入し通過させ重縮合アミド化を行い、低重合度のアミド化生成物と縮合水

とを含む反応混合物を得る。管状反応装置(21)内では、水の分離除去は行われな  
い。

#### 【0048】

原料調合工程が熔融モノマーの直接供給法の場合には、熔融ジカルボン酸と溶  
融ジアミンとが、それぞれの原料供給ポンプ(15)(16)によって個別に供給され、  
管状反応装置(21)の入口(22)で混合される。

#### 【0049】

管状反応装置(21)は、管の内径を $D$  (mm)、管の長さを $L$  (mm)としたとき、 $L/D$   
が50以上のものであることが好ましい。管状反応装置には、その構造上液面  
制御が不要であること、プラグフロー性が高いこと、耐圧性が優れること及び設  
備費が安価であること等のメリットがある。 $L/D$ が50未満の場合、 $L$ が小さ  
いと、反応混合物流れの滞留時間が短くなり、相対粘度 $[RV]$ の上昇度合いが  
小さく、一方、 $D$ が大きいと、プラグフロー性が小さくなり、滞留時間分布がで  
きてしまい、所望する機能を果たさなくなる。 $L/D$ の上限については特に定め  
られないが、滞留時間や相対粘度 $[RV]$ の上昇度合いを考慮すると、3000  
程度である。 $L/D$ は、下限については60以上がより好ましく、80以上がさ  
らに好ましく、上限については2000以下がより好ましく、1000以下がさ  
らに好ましい。また、 $L$ は、下限については3 m以上が好ましく、5 m以上がよ  
り好ましく、上限については50 m以下が好ましく、30 m以下がより好ましい  
。

#### 【0050】

管状反応装置(21)における反応条件は、ポリアミドの構造や目的とする重合度  
によって異なるが、例えば、内温は110～310℃であり、内圧は0～5 MP  
aであり、反応混合物の管内平均滞留時間は10～120分である。アミド化生  
成物の重合度は、内温、内圧及び平均滞留時間によって制御できる。

#### 【0051】

平均滞留時間が10分より短い場合、低重合度のアミド化生成物の重合度が低  
くなり、その結果、後工程において飛沫同伴、ベントアップ等を起こし操業不安  
定となりやすい。一方、平均滞留時間が120分より長い場合、アミド化が平衡

に達し〔RV〕の上昇が頭打ちとなる一方で熱劣化が進行するため好ましくない。望ましい平均滞留時間は12～110分、さらに望ましくは15～100分である。平均滞留時間の制御は、管状反応装置の管の内径D、管の長さLの調整、あるいは原料供給量を変化させることで可能である。

#### 【0052】

アミド化工程での重縮合反応により、管状反応装置(21)の入口(22)と出口(23)とで、反応混合物の相対粘度〔RV〕が0.05～0.6上昇するようにすることが好ましい。〔RV〕の上昇を0.05より小さくした場合、滞留時間が短い場合と同様にアミド化生成物の重合度が低いため、後工程において飛沫同伴、ベントアップ等を起こし操業不安定となりやすい。一方、〔RV〕の上昇を0.6より大きくする場合、共存する縮合水（塩形成法の場合には、塩形成に用いた水と縮合水）の影響により熱劣化が進行しやすい。また粘度の上がりすぎた反応混合物は配管閉塞の原因となるので、操業に悪影響を及ぼすことがある。アミド化工程における望ましい〔RV〕の上昇範囲は0.15～0.5、さらに望ましくは0.2～0.4である。

#### 【0053】

アミド化工程におけるプラグフロー性を保証するためには、せん断速度( $\gamma$ )が0.1(1/sec)以上であり、せん断応力( $\tau$ )が $1.5 \times 10^{-5}$ Pa以上であることが好ましい。せん断速度とせん断応力のうちいずれか一方でも前記の値を下回ると、反応混合物の滞留時間分布の幅が広がってしまい、ポリアミドが着色したり工程変動を生ずることがある。望ましいせん断速度( $\gamma$ )は0.3以上、せん断応力( $\tau$ )は $2.0 \times 10^{-5}$ Pa以上である。これらの上限は特に定められないが、通常、せん断速度( $\gamma$ )100(1/sec)以下であり、せん断応力( $\tau$ )が $3 \times 10^{-2}$ Pa以下である。

#### 【0054】

##### 初期重合工程

初期重合工程では、アミド化工程からの低重合度のアミド化生成物と縮合水と（塩形成法の場合には、さらに塩形成に用いた水と）を含む反応混合物を、水の分離除去の可能な連続式反応装置に導入し、最終的に得られるポリアミドの融点

以上の温度で水を分離除去しつつ重合度を高め、ポリアミドプレポリマーを得る。

#### 【0055】

初期重合工程では、縦型攪拌槽や遠心薄膜式蒸発機などの設備が適用できるが、反応条件の制御が簡便な縦型攪拌槽(31)を好ましく用いることができる。縦型攪拌槽(31)は、アミド化工程出口(23)からの反応混合物を連続的に受入れ、水の分離除去装置(32)を備え、その底部(33)からポリアミドプレポリマーを連続的に排出するように構成されている。

#### 【0056】

初期重合工程における反応条件は、例えば、内温は最終的に得られるポリアミドの融点( $T_m$ )以上 $T_m + 90^\circ\text{C}$ 以下であり、内圧は $0 \sim 5\text{ MPa}$ であり、平均滞留時間は $10 \sim 150$ 分である。望ましい反応条件は、内温はポリアミドの融点( $T_m$ )以上 $T_m + 80^\circ\text{C}$ 以下であり、内圧は $0 \sim 4\text{ MPa}$ であり、平均滞留時間は $15 \sim 140$ 分であり、さらに望ましい反応条件は、内温はポリアミドの融点( $T_m$ )以上 $T_m + 70^\circ\text{C}$ 以下であり、内圧は $0 \sim 3.5\text{ MPa}$ であり、平均滞留時間は $20 \sim 130$ 分である。反応条件が上記範囲から外れると到達重合度が低すぎたり、熱劣化や生産性の低下をきたすなど好ましくない。ポリアミドプレポリマーの重合度は、内温、内圧及び平均滞留時間によって制御できる。

#### 【0057】

##### 最終重合工程

最終重合工程では、初期重合工程からのポリアミドプレポリマーを水の分離除去の可能な連続式重合反応器に導入し、最終的に得られるポリアミドの融点以上の温度でさらに重合度を高め、所望の相対粘度 $[RV]$ とされたポリアミドを得る。

#### 【0058】

最終重合工程での連続式反応器としては、一軸押出機や二軸押出機を使用することができる。二軸押出機はその反応効率も良く、ある程度のセルフクリーニング機能を有することから、一般的に推奨される。しかしながら、二軸押出機は、装置内全体を真空下とすることができないだけでなく、低熔融粘度物ではベント

アップを起こしやすい。また、高剪断力のため温度制御が困難で、しかも滞留時間の自由度に制約があるなどの問題点がある。さらに滞留時間を長くするためには、装置が大型化し、設備費用も高価になるなどの不利がある。

#### 【0059】

そこで、連続式反応器として、セルフクリーニング方式の横型二軸反応装置(41)、例えば、三菱重工製のSCRを用いることが好ましい。セルフクリーニング方式の横型二軸反応装置(41)では、翼(ロータ)がネジレを持って僅かな隙間をおいて重ねられた状態で2本の平行な駆動軸を構成し、2本の平行な駆動軸は同方向に回転される。一般的な横型二軸反応機と比べて、翼と内壁とのクリアランスが小さいので、駆動軸の回転に伴い内壁のクリーニング効果がもたらされる。この点は二軸押出機でも同じである。しかしながら、翼同士間にかなりの隙間があり且つ駆動軸が逆方向に回転する二軸押出機と比べ、SCRでは翼同士間には僅かな隙間しかなく且つ平行な2本の駆動軸が同方向に回転するので、さらに翼同士のクリーニング効果が大きくなる。セルフクリーニング効果により、スケール付着の低減、コンタミネーションの減少による品質向上をもたらすので、反応中に熱劣化の起こり易いポリアミドの製造に好適に使用される。さらに、二軸押出機と異なり装置内全体を真空下におくことが可能であることから低溶融粘度物に対しても真空が適用できること、また、剪断力による発熱が小さく、滞留時間も比較的長く、粘度変動、流量変動に対する適用力が高く、しかも、生産可能粘度幅が大きいという利点がある。更に、設備的には、二軸押出機に比べ、コンパクト化が可能で、しかもコスト的に安価であるという有利性を有する。

#### 【0060】

最終重合工程の反応条件は、ポリアミドの種類や所望する相対粘度[RV]によって異なるが、樹脂温度はポリアミドの融点( $T_m$ )以上 $T_m + 80^\circ\text{C}$ 以下、望ましくは融点以上 $T_m + 70^\circ\text{C}$ 以下である。樹脂温度が $T_m + 80^\circ\text{C}$ 以上となると、ポリアミドの劣化が加速されやすく、物性低下や着色の原因となる。逆に、 $T_m$ 以下では、ポリアミドが固化し、反応装置の損傷を招く危険性がある。

#### 【0061】

連続式反応器における平均滞留時間は、ポリアミドの種類、所望する相対粘度

〔RV〕、真空度、後述する酸無水物化合物の添加、後述する不活性ガスのパージ等によっても異なるが、1～30分であることが好ましい。平均滞留時間が1分未満では、1.6～4.0の範囲の〔RV〕を有するポリアミドが得られにくく、逆に、平均滞留時間が30分を超えると、ポリマーの連続式反応器への供給量を小さくすることが必要となり、生産性の著しい低下をきたす。望ましい平均滞留時間は1.5～25分、さらに望ましくは2～20分である。

#### 【0062】

反応装置SCRのスクリー回転数（rpm）は、二軸押出機の場合と異なり重合反応や平均滞留時間に与える影響は小さく、適宜選択すれば良いが、一般的には20rpm～150rpmが適用される。

#### 【0063】

最終重合工程において、ポリアミドの重合度の指標となる相対粘度〔RV〕の制御を行う。得られるポリアミドの相対粘度〔RV〕と最終重合工程の反応器出口でのポリマーの熔融粘度とは相関があるので、ポリマーの熔融粘度を制御することにより相対粘度〔RV〕の制御が行える。

#### 【0064】

本発明では、最終重合反応器出口(45)のポリマーの熔融粘度を粘度計(50)にて連続的に測定し、測定された粘度値が予め設定された一定範囲の値となるように、測定結果を重合工程条件にフィードバックする。

#### 【0065】

ポリマーの熔融粘度を制御するための重合工程条件としては、①反応器内の不活性ガスパージ操作におけるパージ量、②反応器内の真空操作における真空度、③反応器内への末端基調整剤の添加操作における添加量の3つがある。以下に各法について説明する。

#### 【0066】

不活性ガスパージ操作は重合反応を促進する一方で、パージ量を調整することで熔融粘度の制御ができる。不活性ガスパージは、不活性ガスパージ口(42)から行う。不活性ガスのパージ量は所望する熔融粘度、温度などの重合条件によって異なるが、その量はポリマー1kgあたり10L以内が望ましい。パージ量が

10 L/kg を超えると、重合反応の促進作用より使用する不活性ガス量が過剰となり、コストアップ要因となる。不活性ガスとしては、ポリアミド生成反応に対して不活性であれば種類を問わないが、窒素ガスが安全面、コスト面で有利である。

#### 【0067】

不活性ガスの水分率は0.05重量%以下であることが重要である。水分率が0.05%より高いと、熔融粘度の上昇が遅くなり生産性に悪影響を及ぼすほか、ゲル化の要因となる。望ましい水分率は0.03%以下、さらに望ましくは0.01%以下である。また、反応雰囲気酸素濃度は0.1%以下が好ましく、0.001以下がより好ましい。

#### 【0068】

真空操作によっても重合反応を促進し、真空度を調整することで反応速度が制御でき、熔融粘度の制御ができる。真空口(43)を通じて行う。ポリアミドの生成反応はカルボン酸とアミンの縮合反応であり、生成する水を除去することで、重合反応は促進される。最終重合工程で適用する真空度は、所望する熔融粘度、重合条件によって異なるが、150~1200 hPa である。150 hPa 未満となると、最終重合工程において、ポリマーがベントアップしたり、配管を詰まらせたり、安定した操業性が期待できない。逆に、1200 hPa を超えると、真空度の効果はあまりなく、所望する熔融粘度への到達速度が遅くなり生産性が低下し、場合によっては、所望する熔融粘度に到達しない場合もある。望ましい真空度は200~1100 hPa、さらに望ましくは250~1050 hPa である。

#### 【0069】

一方、酸無水物化合物等の末端基調整剤添加操作によって重合反応を抑制でき、その添加量を調整することで反応速度が制御でき、熔融粘度の制御ができる。添加口(44)を通じて行う。酸無水物化合物の添加により、ポリマーの末端アミノ基が封鎖されるので、重合反応を抑制できると考えられる。使用できる酸無水物化合物としては、ヘキサヒドロ無水フタル酸(HOPA)、無水フタル酸、無水トリメット酸、無水ピロメリット酸、無水コハク酸などが挙げられ、ポリアミド

の色調の点からHOPAの使用が望ましい。酸無水化合物の添加量は、所望する溶融粘度によって特に限定されるものではないが、通常はポリマー1kgあたり150meq/kg以下が望ましい。添加量が150meq/kgを超えると、重合速度が遅くなったり、ベントアップ要因となり操業安定性が悪くなる。また、未反応の酸無水物化合物がポリマー中に残留しポリアミドの品質低下の原因になる。

#### 【0070】

ポリマーの溶融粘度の制御方法として、上記3操作のうち、不活性ガスパージ操作のみを単独で行うか、あるいは、不活性ガスパージ操作、真空操作及び末端基調整剤の添加操作のうちの2つ以上の操作を併用して行う。

#### 【0071】

真空操作又は末端基調整剤の添加操作を単独で行うと、次に示す弊害が現れやすくなるので好ましい方法とはいえない。例えば、真空度の変動が大きくなりすぎると、発泡によるホールドアップの変化により、重合器内のポリマー滞留量が変わってしまう。その結果、コンタミネーション発生、滞留時間変化などが生じ、狙い通りの品質のポリアミドを得ることが難しくなる。また、末端基調整剤添加量の変動が大きくなりすぎると、得られるポリアミドの末端基濃度にバラツキが生じるのでやはり好ましくない。

#### 【0072】

そこで、不活性ガスパージ操作のみを単独で行い且つパージ量を自動的に制御する方法を用いるか、又は、不活性ガスパージ操作、真空操作及び末端基調整剤の添加操作のうちの2つ又は3つの操作を併用して行い且つ行われる操作についての少なくとも1種の操作量を自動的に制御する方法を用いることにより、上記弊害を抑えながら、ポリマーの溶融粘度を安定制御することが可能となる。

#### 【0073】

また、本発明において、前記のうちから選ばれる2つの操作を行う場合において、2つの操作量のうちの1つの操作量を固定値として、他の1つの操作量を自動的に制御することが好ましい。

#### 【0074】



また、本発明において、前記の3つ全ての操作を行う場合において、3つの操作量のうちの2つの操作量を固定値として、他の1つの操作量のみを自動的に制御することが好ましく、又は、3つの操作量のうちの1つの操作量のみを固定値として、他の2つの操作量を自動的に制御することも好ましい。

#### 【0075】

上記いずれの方法を選択するかは、製造しようとするポリアミドの種類や所望する重合度によって適宜選択すれば良い。

#### 【0076】

望ましい方法は、末端基調整剤の添加操作を行わず、真空操作を行い真空度を一定として、且つ不活性ガスパージ量を変化量として自動的に制御する方法である。この方法の利点は、不活性ガスパージ単独又は真空度単独では達し得なかった高重合度のポリアミドの製造が容易なこと、また、真空度を高くしすぎるとベントアップの恐れがあるが、不活性ガスをパージすることで真空度を高すぎない一定値に保つことが可能となることなどである。

#### 【0077】

この場合の望ましい条件は、真空度が400～1150 hPaの範囲内の一定値、不活性ガスパージ量が0.005～9.5 L/kgの範囲内での自動制御であり、更に望ましくは、真空度が450～1100 hPaの範囲内の一定値、不活性ガスパージ量が0.01～9 L/kgの範囲内での自動制御である。不活性ガスパージ量が0.005 L/kg未満であるか、又は真空度が1150 hPaを超えると、重合速度が遅くなる。逆に、不活性ガスパージ量が9.5 L/kgを超えるか、又は真空度が400 hPa未満となると、不活性ガスの使用量が増加してコストアップ要因となり、また、重合速度が遅くなって生産性が低下するなどの不利を生じる。

#### 【0078】

他の望ましい方法は、末端基調整剤の添加操作、真空操作、不活性ガスパージ量操作全てを行い、末端基調整剤の添加量及び真空度を一定として、且つ不活性ガスパージ量を変化量として自動的に制御する方法である。末端基調整剤の添加量を予め決定しておくことにより、製造するポリアミドの末端基濃度を所望度合

いに調節することが可能となる。

#### 【0079】

この場合の望ましい条件は、真空度が400～1150 hPaの範囲内の一定値、末端基調整剤量が5～150 meq/kgの範囲内の一定値、不活性ガスパーシ量が0.005～9.5 L/kgの範囲内での自動制御であり、更に望ましくは、真空度が450～1100 hPaの範囲内の一定値、末端基調整剤量が10～140 meq/kgの範囲内の一定値、不活性ガスパーシ量が0.01～9 L/kgの範囲内での自動制御である。

#### 【0080】

図2に、操作量の自動的制御システムの概念図を示す。最終重合反応器出口(45)から連続的に出るポリマーの熔融粘度を粘度計(50)にて連続的に測定する。測定された粘度値を粘度制御ユニットXCAに送る。粘度制御ユニットXCAでは予め一定範囲の粘度値が設定されており、また、どの操作量を用いるか、用いる操作量のどれを固定値として、どれを変化量として自動制御するか等が設定されている。粘度制御ユニットXCAから、不活性ガスパーシシステム、真空システム、末端基調整剤の添加システムのうちの自動制御されるべきシステムに制御信号が出され、これらが自動制御される。ポリマーの熔融粘度が設定された一定範囲を下回りそうであれば、重合反応を促進すべく、不活性ガスパーシ量を多くする方向に、真空度を高くする方向、又は末端基調整剤の添加量を少なくする方向に制御される。一方、熔融粘度が設定された一定範囲を上回りそうであれば、重合反応を抑制すべく、不活性ガスパーシ量を少なくする方向、真空度を低くする方向、又は末端基調整剤の添加量を多くする方向に制御される。このようにして、一定範囲内の熔融粘度を有するポリマーを連続的に製造できる。

#### 【0081】

粘度計(50)としては、細管式粘度計、振動式粘度計など、従来公知のものが使用できるが、連続製造における維持管理が容易な点から、振動式粘度計が望ましい。

#### 【0082】

熔融粘度の自動制御がどの程度正確に行われたかを知る指標として、経時的に

採取したポリアミドの相対粘度 [RV] についての標準偏差  $[\sigma]$  を用いることができる。ポリアミドの安定した品質を確保するためには、 $[\sigma]$  は 0.12 以下が望ましく、0.09 以下がさらに望ましい。

### 【0083】

#### 【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

### 【0084】

#### (1) 溶融粘度の自動制御

溶融粘度は、最終重合器出口に設置したマンスコ社の振動式粘度計 (TOV 2079) によって、オンラインで計測した。各操作の自動制御は粘度制御ユニット XCA を介して、真空度の場合は真空ラインのリーク部に設置した自動開閉バルブにて、不活性ガスパージの場合は自動開閉バルブにて、末端基調整剤の場合は供給ポンプ (富士テクノ工業 (株) 製、HYM-1-010-51) の周波数にてそれぞれ行った。

### 【0085】

#### (2) 相対粘度 [RV]

ポリアミド樹脂 0.25 g を 96% 硫酸 25 ml に溶解し、オストワルド粘度管にて測定した。平均 [RV] 及び標準偏差  $[\sigma]$  は、10 分以上の間隔をあけて採取した 20 点のサンプルの測定結果から計算した。

### 【0086】

#### 【実施例 1】

アジピン酸及びメタキシレンジアミンが主原料のポリアミドのプレポリマー ([RV] 1.61) を、反応温度 255℃、大気圧 (真空操作なし)、スクリュ一回転数 50 rpm の条件に設定された反応器 SCR へと供給し最終重合を行った。溶融粘度計の指示値により窒素ガス (純度 99.999% 以上) のパージ量を自動的に制御させた。SCR における平均滞留時間 10 分間で、平均 [RV] が 2.37、 $[\sigma]$  が 0.02 のポリアミド樹脂を得た。

### 【0087】

## [実施例 2]

反応器 S C R における真空度を固定値 8 6 5 h P a に設定した以外は、実施例 1 と同様に行った。得られたポリアミド樹脂の平均 [R V] が 2 . 3 8、[ $\sigma$ ] が 0 . 0 1 であった。

【 0 0 8 8 】

## [実施例 3]

アジピン酸、メタキシリレンジアミン及びテレフタル酸が主原料のポリアミドのプレポリマー（[R V] 1 . 6 5）を、温度 2 5 5 ℃、真空度 8 6 0 h P a （固定値）、窒素ガス（純度 9 9 . 9 9 9 % 以上）のパージ量 0 . 3 8 L / k g （固定値）、スクリー回転数 5 0 r p m に調整された反応器 S C R へ供給し最終重合を行った。ヘキサヒドロ無水フタル酸（H O P A）の添加を、プレポリマーを S C R に供給後、約 1 . 5 分の時点で実施した。H O P A 添加量は、溶融粘度計の指示値により自動的に制御させた。1 0 分間の平均滞留時間で平均 [R V] が 2 . 4 1、[ $\sigma$ ] が 0 . 0 2 のポリアミド樹脂を得た。

【 0 0 8 9 】

## [比較例 1]

反応器 S C R において窒素ガスパージは行わず、溶融粘度の制御を真空度による自動制御とした以外は、実施例 1 と同様に行った。得られたポリアミドの平均 [R V] は 2 . 3 7 であったが、[ $\sigma$ ] が 0 . 3 2 と大きく、またコンタミネーションも多かった。

【 0 0 9 0 】

## [比較例 2]

反応器 S C R における真空度を大気圧（1 0 1 3 h P a）とし、窒素ガスパージを行わなかった以外は、実施例 3 と同様に行った。得られたポリアミドの平均 [R V] は 2 . 0 0 だが、[ $\sigma$ ] が 0 . 1 4 とバラツキが大きかった。また末端基濃度のバラツキも大きく、十分な品質ではなかった。

【 0 0 9 1 】

## [実施例 4]

図 1 を参照して、溶融槽(11)に 2 5 k g の粉末状アジピン酸（A D A）、溶融

槽(13)にメタキシリレンジアミン (MXD) 18 kg をそれぞれ供給した。続いて、溶融槽(11)及び溶融槽(13)それぞれについて、40 hPa の真空度を5分間保持した後、窒素ガスで常圧とした。同操作を3回繰り返した後、0.2 MPa の窒素圧で、ADAは180℃に、MXDは60℃に加熱し、それぞれ溶融液体とした。引き続き、ADAを貯蔵槽(12)に、MXDを貯蔵槽(14)に移送した。

#### 【0092】

ADA、MXDの各溶融原料を、プランジャーポンプ(15)(16)にて、等モルとなる割合でアミド化工程管状反応装置 ( $L/D=780$ ) (21)へ供給した。アミド化工程での平均滞留時間が35分となるように、供給量を調節した。アミド化工程における反応条件は、入口(22)での内温180℃、出口(23)での内温255℃、内圧0.7 MPaであった。アミド化工程入口(22)でのせん断速度 $\gamma$ は3.1 (1/sec)、せん断応力 $\tau$ は $9.3 \times 10^{-4}$  Paであった。

#### 【0093】

アミド化工程を経た反応混合物を、内温255℃、内圧0.7 MPa、30 rpmの攪拌下の条件に設定された初期重合工程の縦型攪拌槽(31)へと供給し、同条件下で50分間滞留させ、同時に縮合水を留去した。引き続き、初期重合工程を経た反応物を、反応温度255℃、スクリュー回転数50 rpm、大気圧(真空操作なし)の条件に設定されたSCR(41)へと供給し、溶融粘度計の指示値により窒素ガス(純度99.999%以上)のパーシ量を自動的に制御させた。SCRにおける平均滞留時間10分間で、平均[RV]が2.06、 $[\sigma]$ が0.02のポリアミド樹脂を得た。

#### 【0094】

以上の結果を表1に示す。

#### 【0095】

【表 1】

## ポリアミドの重合結果

No.	ポリアミド	プレポリマー [RV] ( $\eta$ sp/c)	製造条件			ポリマー特性		備考
			N <sub>2</sub> パージ量 (L/Kg)	真空度 (hPa)	HOPA添加量 (meq/Kg)	平均	標準偏差	
						[RV] ( $\eta$ sp/c)	[ $\sigma$ ]	
実施例1	SM	1.61	自動制御	大気圧	—	2.37	0.02	
実施例2	SM	1.61	自動制御	865	—	2.38	0.01	
実施例3	SMT	1.65	0.38	865	自動制御	2.41	0.02	
比較例1	SM	1.61	—	自動制御	—	2.38	0.32	コンタミネーション多い
比較例2	SMT	1.65	—	大気圧	自動制御	2.00	0.14	末端基濃度のバラツキ大
実施例4	SM	—	自動制御	大気圧	—	2.06	0.02	原料調合から連続で実施

—: 使用せず。

SM: アジピン酸、メタキシリレンジアミンを原料とするポリアミド。

SMT: アジピン酸、メタキシリレンジアミン、テレフタル酸を原料とするポリアミド。

【0096】

**【発明の効果】**

本発明によれば、重合度の安定した品質の良好なポリアミドの製造方法、及び重合度の安定した品質の良好なポリアミドの連続製造方法が提供される。

**【図面の簡単な説明】**

【図 1】 本発明のポリアミドの連続製造方法の概略工程を示すフロー図である。

【図 2】 本発明における操作量の自動的制御システムの概念図である。

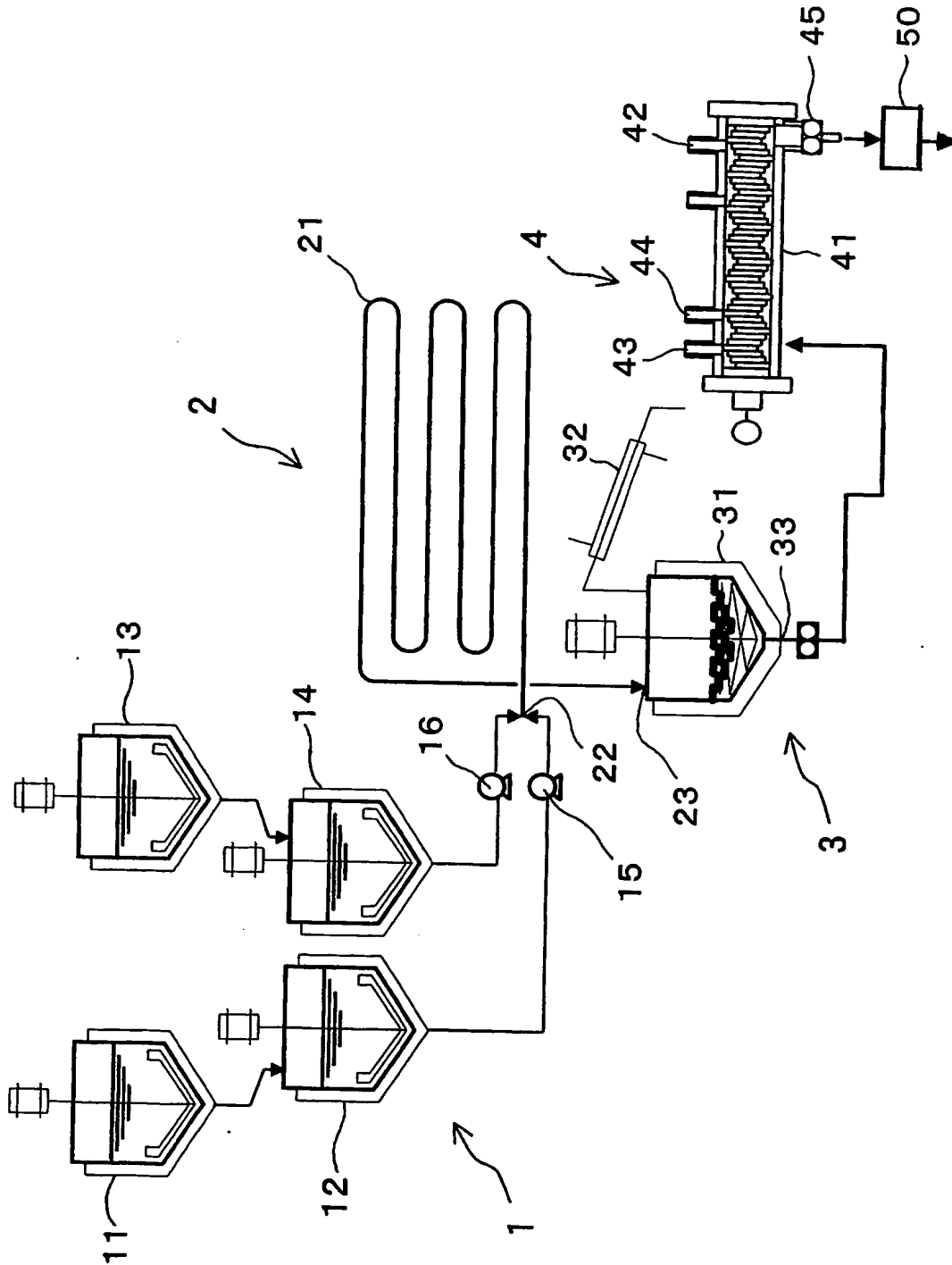
**【符号の説明】**

- (1) : 原料調合工程
- (2) : アミド化工程
- (21) : 管状反応装置
- (3) : 初期重合工程
- (4) : 後期重合工程
- (41) : セルフクリーニング方式の横型二軸反応装置
- (50) : 粘度計

【書類名】

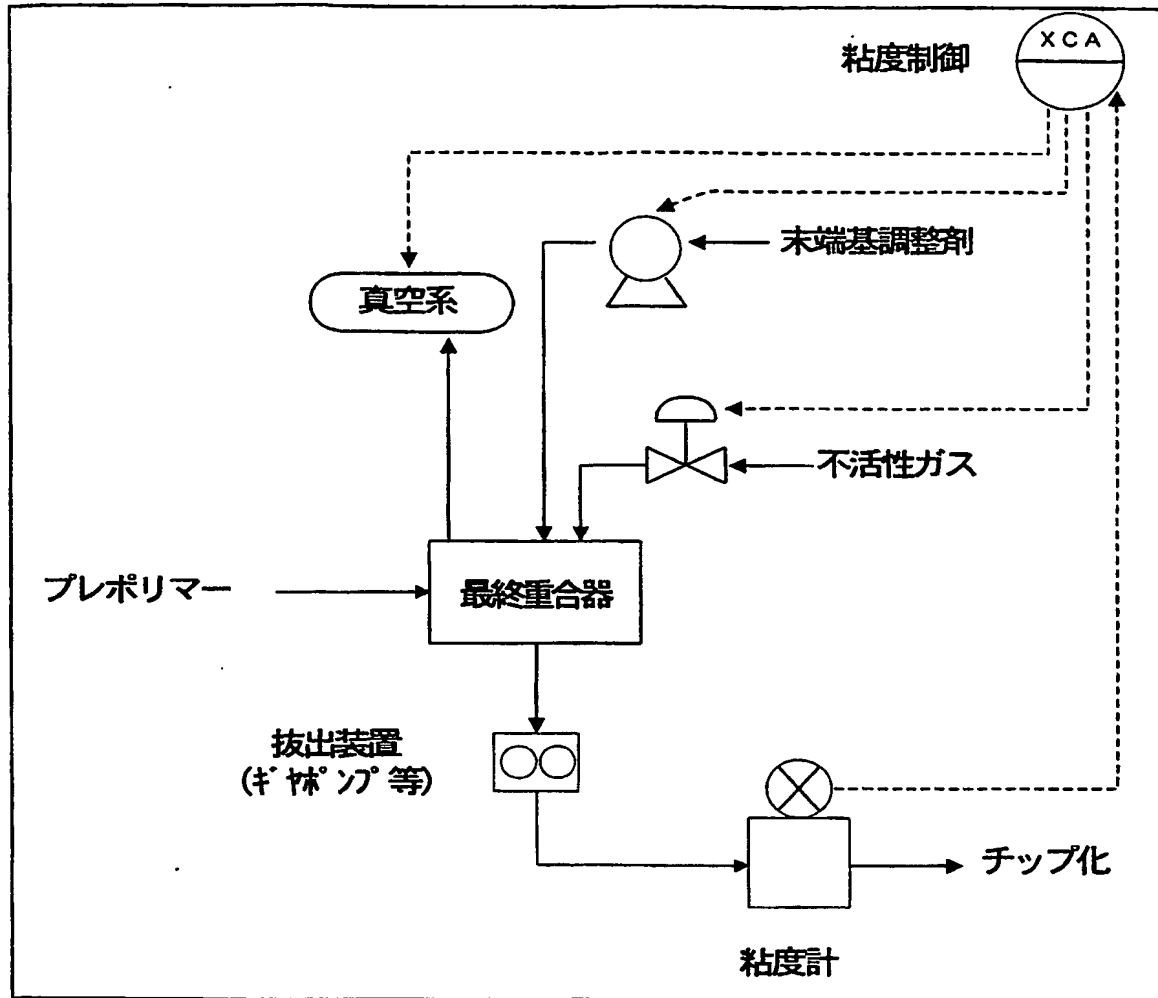
図面

【図 1】





【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 重合度の安定したポリアミドの製造方法、及び重合度の安定したポリアミドの連続製造方法を提供する。

【解決手段】 多段の重合反応器を用いて熔融重合によりポリアミドを連続的に製造するに際して、最終重合反応器内の不活性ガスパージ操作を行いながら重合を行い、且つ最終重合反応器出口のポリマーの熔融粘度を粘度計にて連続的に測定し、測定された粘度値が予め設定された一定範囲の値となるように、不活性ガスのパージ量を自動的に制御し、それによりポリマーの熔融粘度を制御することを特徴とするポリアミドの連続製造方法。あるいは、不活性ガスパージ操作、真空操作、及び末端基調整剤の添加操作のうちの2つ又は3つの操作を行い、それらのうちの少なくとも1つの操作量を自動的に制御する。

【選択図】 図2

特願 2 0 0 2 - 2 5 3 2 2 2

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 3 1 6 0 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区堂島浜 2 丁目 2 番 8 号

氏 名

東洋紡績株式会社